

# PHOTOCURING/THERMOSETTING INKJET COMPOSITION AND PRINTED WIRING BOARD USING SAME

**Publication number:** WO2004099272 (A1)

**Publication date:** 2004-11-18

**Inventor(s):** KAKINUMA MASAHISA [JP]; KUSAMA MASATOSHI [JP];  
USHIKI SHIGERU [JP] +

**Applicant(s):** TAIYO INK MFG CO LTD [JP]; KAKINUMA MASAHISA [JP];  
KUSAMA MASATOSHI [JP]; USHIKI SHIGERU [JP] +

**Classification:**


- **international:** *C09D11/10; H05K3/28*; (IPC1-7): C08F220/10; C09D11/00;  
H05K3/28

- **European:** C09D11/10B; H05K3/28G2

**Application number:** WO2004JP06029 20040507






**Priority number(s):** JP20030131742 20030509

**Also published as:**

 EP1624001 (A1)  
 EP1624001 (A4)  
 EP1624001 (B1)  
 US2006058412 (A1)  
 US7462653 (B2)

more >>

**Cited documents:**

 JP2003005365 (A)  
 JP2002241664 (A)  
 JP2002182383 (A)  
 JP2000330276 (A)  
 JP11021327 (A)

## Abstract of WO 2004099272 (A1)

A photocuring/thermosetting inkjet composition contains (A) a monomer having a (meth)acryloyl group and a thermosetting functional group in the molecule, (B) a photoreactive diluent other than the component (A) having a weight-average molecular weight of not more than 700, and (C) a photopolymerization initiator, and has a viscosity of not more than 150 mPa.s at 25 not C. A solder resist pattern is directly drawn on a printed wiring board by an inkjet printer using the above-mentioned composition, and the pattern is primarily cured by irradiation with an active energy beam and then further cured by heat.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02004/099272

発行日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(43) 国際公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C O 8 F 2/00 (2006.01)	C O 8 F 2/00 A	4 J O 1 1
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00 5 1 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

出願番号	特願2005-505987 (P2005-505987)	(71) 出願人	591021305 太陽インキ製造株式会社 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2004/006029	(74) 代理人	100097135 弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(22) 国際出願日	平成16年5月7日(2004.5.7)	(72) 発明者	柿沼 正久 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2003-131742 (P2003-131742)	(72) 発明者	日馬 征智 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
(32) 優先日	平成15年5月9日(2003.5.9)	(72) 発明者	宇敷 滋 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物とそれを用いたプリント配線板

## (57) 【要約】

インクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、(A) 分子内に(メタ)アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー、(B) 重量平均分子量700以下の前記(A)成分以外の光反応性希釈剤、及び(C) 光重合開始剤を含有し、粘度が25℃で150 mPa・s以下である。該組成物を用い、インクジェットプリンターでソルダーレジストパターンをプリント配線基板に直接描画し、活性エネルギー線を照射することによって一次硬化させ、その後さらに加熱硬化させる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 分子内に(メタ)アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー、(B) 重量平均分子量700以下の前記(A)成分以外の光反応性希釈剤、及び(C)光重合開始剤を含有し、粘度が25℃で150 mPa・s以下であることを特徴とする耐熱性のあるインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物。

## 【請求項2】

前記モノマー(A)の熱硬化性官能基が、水酸基、カルボキシ基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、オキシタニル基、メルカプト基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基及びオキサゾリン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の組成物。 10

## 【請求項3】

前記光反応性希釈剤(B)が、不飽和二重結合、オキシタニル基及びエポキシ基よりなる群から選ばれる1つ以上の光反応性基を有し、室温で液状のモノマーである請求項1又は2に記載の組成物。

## 【請求項4】

前記光重合開始剤(C)が、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項5】

前記請求項1乃至4のいずれか一項に記載の耐熱性のあるインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物を用い、インクジェットプリンターで直接描画されたソルダーレジストパターンを有するプリント配線板。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ソルダーレジストインクとしてインクジェットプリンターを用いて直接描画するのに適する耐熱性のある光硬化性・熱硬化性組成物、及びそれを用いて直接描画されたソルダーレジストパターンを有するプリント配線板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェットプリンターを用いたプリント配線板の製造方法としては、プラスチック基板上の金属箔にインクジェットプリンターを用いて導体回路パターンを描くことによりエッチングレジストを形成し、エッチング処理を行なうことが既に提案されている(特開昭56-66089号、特開昭56-157089号、特開昭58-50794号、特開平6-237063号参照)。この方法は、CADデータに従って直接描画するので、感光性樹脂を使用してフォトマスクを必要とする写真現像法によるパターンニングや、レジストインキをスクリーン印刷法によりパターンニングする場合に比較して、工程にかかる手間や時間が大幅に短縮できると同時に、現像液、レジストインキ、洗浄溶剤などの消耗品も削減できるという利点を有する。 30

## 【0003】

また、プリント配線板に形成された導体回路を保護するソルダーレジストについても、インクジェット方式により形成することが既に提案されており(特開平7-263845号、特開平9-18115号参照)、その工法はエッチングレジストの場合と同等である。この場合にも、写真現像法やスクリーン印刷法に比較して工程数、時間、消耗品の削減が可能である。さらに、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、マーキングインキ及びそれらの硬化剤のインクタンクを分け、プリンターを共有することでさらにインクジェット方式の長所を引き出すことも提案されている(特開平8-236902号参照)。 40

## 【0004】

しかしながら、インクジェット用のインクは、粘度が塗布時に約20 mPa・s以下であることが必要であるという制約があり、スクリーン印刷に使用されるインクの粘度であ 50

る20,000 mPa・s前後とは大きくかけ離れており、たとえ大量の希釈剤で希釈しても目標の粘度まで低下しない。また、たとえ粘度低下を達成したとしても、逆にソルダーレジストとして要求される耐熱性、耐薬品性などの物性は大きく低下してしまう。さらに、揮発性の溶剤で希釈した場合、不揮発分が非常に少なくなり、膜厚の確保が難しい。そのため、プリント配線板のソルダーレジストとしては前記インクジェット方式はアイデアの域を出ておらず、インクジェットプリンターで使用できる実用的なソルダーレジストインクは存在しなかった。

#### 【0005】

本発明は、前記したような従来技術の問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、プリント配線基板にインクジェットプリンターを用いてソルダーレジストインクとして直接描画可能な耐熱性のある光硬化性・熱硬化性組成物を提供しようとするものである。

#### 【0006】

さらに本発明の目的は、かかる光硬化性・熱硬化性組成物を用いて直接描画された耐熱性のあるソルダーレジストパターンを形成したプリント配線板を提供することにある。

#### 【発明の開示】

#### 【0007】

前記目的を達成するために、本発明によれば、(A)分子内に(メタ)アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー、(B)重量平均分子量700以下の前記(A)成分以外の光反応性希釈剤、及び(C)光重合開始剤を含有し、粘度が25℃で150 mPa・s以下であることを特徴とする耐熱性のあるインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物が提供される。

#### 【0008】

ここでいう粘度は、JIS K2283に従って常温(25℃)で測定した粘度をいう。前記したように、インクジェット方式の場合、インクの粘度は塗布時の温度において約20 mPa・s以下であることが必要であるが、常温で150 mPa・s以下であれば、加温することによって塗布時にはこの条件を満足することができる。なお、本明細書において、(メタ)アクリロイル基はアクリロイル基及びメタアクリロイル基を総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

#### 【0009】

より具体的な好適な態様においては、前記モノマー(A)の熱硬化性官能基は、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、メルカプト基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基及びオキサゾリン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基であり、また、前記光重合開始剤(C)は、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種である。

#### 【0010】

前記光硬化性・熱硬化性組成物の各成分の配合割合は、組成物の粘度が150 mPa・s以下となるような割合であれば任意でよいが、一般に、前記重量平均分子量700以下の光反応性希釈剤(B)は、前記分子内に(メタ)アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー(A)100質量部当たり20～1,000質量部の範囲が適当である。一方、光重合開始剤(C)の配合割合は、組成物全体の0.5～10質量%の範囲が適当である。

#### 【0011】

さらに本発明によれば、前記耐熱性のあるインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物を用い、インクジェットプリンターで直接描画されたソルダーレジストパターンを有するプリント配線板も提供される。

#### 【0012】

本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、インクジェット方式で噴射可能なほど低粘度であるにも拘らず、ソルダーレジストとして要求される耐熱性、耐薬品性

10

20

30

40

50

などの物性を有する硬化皮膜のパターンを形成できる。

#### 【0013】

従って、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物を用い、インクジェットプリンターでソルダーレジストパターンを直接描画し、活性エネルギー線を照射することによって一次硬化させ、その後さらに加熱硬化することにより、耐熱性、はんだ耐熱性、耐薬品性、硬度、電気絶縁性、無電解めっき耐性等の諸特性に優れたファインパターンを形成できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明者らは、プリント配線基板にインクジェットプリンターを用いてソルダーレジストインクとして直接描画可能な耐熱性のある光硬化性・熱硬化性組成物について鋭意研究の結果、前記分子内に（メタ）アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー（A）をベースモノマーとして、重量平均分子量700以下の光反応性希釈剤（B）と重合開始剤（C）を配合した光硬化性・熱硬化性組成物は、インクジェットプリンターで塗布可能なソルダーレジストとして耐熱性、耐薬品性等の実用的な特性を持つことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。ここで、光反応性希釈剤（B）の重量平均分子量を700以下とする理由は、重量平均分子量が700よりも大きいと、インクジェットプリンターで塗布可能な粘度である25℃で150 mPa・s以下とすることができないからである。

10

#### 【0015】

すなわち、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、インクジェット方式で噴射可能なほど低粘度であるにも拘らず、ソルダーレジストとして要求される耐熱性、耐薬品性などの物性を有する硬化皮膜のパターンを形成できる。特に本発明は、分子内に（メタ）アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー（A）を必須成分としているので、例えば、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物を用い、インクジェットプリンターでソルダーレジストパターンをプリント配線基板に直接描画し、活性エネルギー線を照射することによって一次硬化させることにより、パターンのダレを防止することができる。しかも、本発明の（メタ）アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー（A）成分によれば、1分子中に光反応性官能基と熱硬化性官能基を有するので、その後さらに加熱硬化することにより、効率よく三次元架橋構造を形成することができ、その結果、耐熱性やはんだ耐熱性、耐薬品性、硬度、電気絶縁性、無電解めっき耐性等の諸特性に優れたファインパターンを形成できる。この際、活性エネルギー線の照射条件は、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上、好ましくは $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とすることが望ましい。また、加熱硬化の条件は、80～200℃で10分以上、好ましくは140～180℃で20～60分とすることが望ましい。

20

30

#### 【0016】

上記活性エネルギー線の照射は、インクジェットプリンターによるパターン描画後に行なうこともできるが、インクジェットプリンターによるパターン描画と平行して例えば側部や低部等から活性エネルギー線を照射するなど、同時に行なうことが好ましい。活性エネルギー線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。その他、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、中性子線なども利用可能である。

40

#### 【0017】

以下、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物について詳細に説明する。

#### 【0018】

まず、分子内に（メタ）アクリロイル基と熱硬化性官能基を有するモノマー（A）の熱硬化性官能基としては、水酸基、カルボキシ基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、メルカプト基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、オキサゾリン基等のモノマーが挙げられる。

#### 【0019】

50

熱硬性官能基が水酸基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられ、市販品としてはライトエステルＨＯ、ライトエステルＨＯＰ、ライトエステルＨＯＡ（以上、共栄社化学（株）製の商品名）等がある。

【００２０】

熱硬性官能基がカルボキシル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ダイマー、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸、２－メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられ、市販品としてはライトエステルＨＯ－ＭＳ、ライトエステルＨＯ－ＨＨ（以上、共栄社化学（株）製の商品名）、アロニックスＭ－５４００（東亜合成化学（株）製の商品名）等がある。

10

【００２１】

熱硬性官能基がイソシアネート基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、２－メタクリロイオキシエチルイソシアネート（例えば、昭和電工（株）製の商品名、ＭＯＩ）等が挙げられる。

【００２２】

熱硬性官能基がアミノ基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

20

【００２３】

熱硬性官能基がエポキシ基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、グリシジルメタクリレート、（メタ）アクリロイル基含有脂環式エポキシ樹脂等が挙げられ、市販品としてはサイクロマーＭ１００、サイクロマーＡ２００、サイクロマー２０００（以上、ダイセル化学（株）製の商品名）等がある。

【００２４】

熱硬性官能基がオキセタニル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、オキセタン（メタ）アクリレート等が挙げられ、市販品としてはＯＸＥ－１０、ＯＸＥ－３０（大阪有機化学（株）製の商品名）等がある。

30

【００２５】

熱硬性官能基がメルカプト基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、エチルチオアクリレート、エチルチオメタクリレート、ビフェニルチオアクリレート、ビフェニルチオメタクリレート、ニトロフェニルチオアクリレート、ニトロフェニルチオメタクリレート、トリフェニルメチルチオアクリレート、トリフェニルメチルチオメタクリレート、１，２－ビス〔（２－メルカプトエチル）チオ〕－３－メルカプトプロパンのトリシアクリレート、２－プロペン酸の２－（メルカプトメチル）－メチルエステル、メタクリル酸の２－〔（２－メルカプトエチル）チオ〕エチルエステル等が挙げられる。

【００２６】

熱硬性官能基がメトキシメチル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、メトキシメチルアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、ジメトキシメチルアクリレート、ジメトキシメチルメタクリレート等が挙げられ、市販品としてはニカラックＭＸ－３０２（アクリル変性アルキル化メラミン、三和ケミカル（株）製の商品名）等がある。

40

【００２７】

熱硬性官能基がメトキシエチル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、１－メトキシエチルアクリレート、１－メトキシエチルメタクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、２－メトキシエチルメタクリレート、１，１－メトキシエチルアクリレート、１，１－メトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【００２８】

50

熱硬性官能基がエトキシエチル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、１－エトキシエチルアクリレート、１－エトキシエチルメタクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、２－エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【００２９】

熱硬性官能基がエトキシメチル基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、Ｎ－エトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－エトキシメチルメタクリルアミド、エトキシメチルアクリレート、エトキシメチルメタクリレート等が挙げられる。

【００３０】

熱硬性官能基がオキサゾリン基のモノマー（Ａ）の具体的な例としては、２－プロペン酸の２－メチル－２－〔３－（４，５－ジヒドロ－２－オキサゾイル）ベンゾイル〕アミノエチルエステル、２－プロペン酸の２－メチル－２－（４，５－ジヒドロ－２－オキサゾイル）エチルエステル、２－プロペン酸の３－（４，５－ジヒドロ－４，４－ジメチル－２－オキサゾイル）プロピルエステル等が挙げられる。

【００３１】

重量平均分子量７００以下の光反応性希釈剤（Ｂ）は室温で液状であり、その光反応性基としては、代表的には（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

【００３２】

分子中に１個の（メタ）アクリロイル基を持ったモノマーの具体例としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート等の（メタ）アクリレート類や、アクリロイルモルホリン等を挙げることができる。

【００３３】

分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を持った多官能モノマーの具体例としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等のポリエチレングリコールジアクリレート、あるいはポリウレタンジアクリレート類及びそれ等に対応するメタアクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリドールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシアクリレート、ビスフェノールフルオレンジメタクリレート、あるいはこれらのシルセスキオキサン変性物等に代表される多官能アクリレート、あるいはこれらに対応するメタアクリレートモノマーが挙げられる。

【００３４】

またポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等のカルボキシル基含有ポリマーにブタンジオールモノアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート等をエステル化、アミド化反応させアクリレート基を導入した多官能（メタ）アクリレート類を用いることもできる。

【００３５】

他の光反応性希釈剤（Ｂ）としては、ビニルエーテル類、エチレン誘導体、スチレン、クロロメチルスチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、無水マレイン酸、ジシクロペンタジエン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルホルムアミド、キシリレンジオキセタン、オキセタンアルコール、３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、レゾルシノールジグリシジルエーテル等の不飽和二重結合やオキセタニル基、エポキシ基を有する化合物が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

#### 【0036】

本発明で用いる光重合開始剤（C）としては、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤を用いることができる。

#### 【0037】

光ラジカル重合開始剤は、光、レーザー、電子線等によりラジカルを発生し、ラジカル重合反応を開始する化合物であれば全て用いることができる。

#### 【0038】

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2, 4, 6-トリス-s-トリアジン、2, 2, 2-トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。また可視光領域に吸収のあるCGI-784等（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することもできる。特にこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、（メタ）アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。

#### 【0039】

本発明で使用する光カチオン重合開始剤は、光、レーザー、電子線等によりカチオン重合反応を開始する化合物であり、公知・慣用の光カチオン重合開始剤が使用できる。

#### 【0040】

光によりカチオン種を発生する光カチオン重合開始剤としては、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、プロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩；トリス（トリハロメチル）-s-トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノ-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシイミド=スルホナート；トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が挙げられる。

#### 【0041】

市販されているものとしては、サイラキュアUVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、UVI-6950（以上、UCC社製の商品名）、イルガキュア261

10

20

30

40

50



(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名)、SP-150、SP-152、SP-170 (以上、旭電化工業(株)製の商品名)、CG-24-61 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名)、DAICATI (ダイセル化学工業(株)製の商品名)、UVAC1591 (ダイセル・ユーシービー(株)製の商品名)、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758 (以上、日本曹達(株)製の商品名)、PI-2074 (ローヌプーラン(株)製の商品名)、FFC509 (3M(株)製の商品名)、ロードシル フォトイニシエーター2074 (ローディア(株)製の商品名)、BBI-102、BBI-101 (ミドリ化学(株)製の商品名)、CD-1012 (サートマー(株)製の商品名)等が挙げられる。

#### 【0042】

本発明の光硬化性・熱硬化性組成物は、前記成分(A)～(C)に加えて、前記(A)成分及び(B)成分以外の化合物、例えば、ジエチレングリコールジビニルエーテルなどのビニル基含有化合物、トリアリルイソシアネートなどのアリル基含有化合物、ビスフェノールAやビスフェノールAの水添物、フェノールノボラック樹脂などの水酸基含有化合物、キシリレンジイソシアネートなどのイソシアネート基含有化合物、メラミンなどのアミノ基含有化合物、メタンジチオールなどのメルカプト基含有化合物、1,3-フェニレンビスオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有化合物、マロン酸やコハク酸、シク酸などのカルボキシル基含有化合物、フェノールノボラック型オキセタンなどのオキセタニル基含有化合物、無水トリメリット酸や無水ピロメリット酸、無水ハイミック酸などの酸無水物基含有化合物、脂環式エポキシ樹脂やグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などのエポキシ基含有化合物、メトキシメチル基含有化合物、イミノ基含有化合物、エトキシメチル基含有化合物をさらに熱硬化成分として配合することができる。かかる熱硬化成分を含有するインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、該化合物が架橋剤としての役割を果たし、硬化膜の架橋密度が上がることにより、耐熱性、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、無電解めっき耐性等の諸特性をさらに向上させることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0043】

本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、必要に応じて、硬化触媒を配合することができる。この硬化触媒としては、例えば、イミダゾール誘導体類、グアナミン類、ポリアミン類並びにこれらの有機酸塩及び／又はエポキシアダクト、トリアジン誘導体類、三級アミン類、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩類、4級アンモニウム塩類、多塩基酸無水物などの公知慣用の硬化剤類あるいは硬化促進剤類が挙げられる。これらの硬化剤類あるいは硬化促進剤類は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0044】

本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、前記したように重量平均分子量が700以下の光反応性希釈剤(B)を用いているため、基本的に希釈溶剤の添加は不要であるが、粘度の調整を目的として希釈溶剤を添加することもできる。希釈溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤類などが挙げられる。

#### 【0045】

さらに本発明の光硬化性・熱硬化性組成物は、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー

、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

# 【実施例】

## 【0046】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

## 【0047】

実施例1～7及び比較例1

表1に示す配合成分を、表2に示す配合割合で混合し、ディスパーマットCA-40C及びMilling System (Getmann社製)で20分間分散させ、1.0 μmのフィルターにて濾過を行ない、インクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物を得た。

## 【0048】

[表1]

A成分	①	ペンタエリスリトールトリアクリレート
	②	4-ヒドロキシブチルアクリレート
	③	アクリル酸ダイマー
	④	2-メタクリロイオキシエチルイソシアネート
	⑤	サイクロマーA-200 (アクリロイル基含有脂環式エポキシ樹脂、ダイセル化学工業(株)製)
	⑥	オキセタンメタクリレート
	⑦	ニカラックMX-302 (アクリル変性アルキル化メラミン、三和ケミカル(株)製)
	⑧	2-メトキシエチルアクリレート
B成分 (括弧内は分子量を示す)	①	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (547)
	②	トリメチロールプロパントリアクリレート (338)
	③	1,9-ノナンジオールジアクリレート (268)
	④	イソボルニルアクリレート (205)
	⑤	N-ビニル-2-ピロリドン (111)
	⑥	N-ビニルホルムアミド (71)
	⑦	キシリレンジオキセタン (332)
	⑧	レゾルシノールジグリシジルエーテル (234)
	⑨	オキセタンアルコール (116)
	⑩	3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン (192)
光重合開始剤	①	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン
	②	アデカオプトマーSP-152 (旭電化(株)製)
その他	①	ジシアンジアミド
	②	テトラフェニルホスホニウムプロミド
	③	エタノール

## 【0049】

[表2]

組成 (質量部)		実施例 No.							比較 例 1
		1	2	3	4	5	6	7	
A 成分	①	10			10				
	②							20	
	③		20			40			
	④	20						10	
	⑤					30			
	⑥		24				15		
	⑦			20					
	⑧			40					
B 成分	①							2	
	②		20				15		20
	③					10			
	④					5	15	20	
	⑤	50	10				25	30	10
	⑥			20					
	⑦				30				
	⑧				45				
	⑨				10		10		
	⑩						15		
光重合 開始剤	①	2.5	2.5	2.5	0.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	②				2.5		2.5		
その他	①					0.2			
	②		4						4
	③	10		10					

10

20

## 【0050】

上記光硬化性・熱硬化性組成物を用い、以下の条件で、基板上にインクジェットプリンターにより描画し、次いでUV硬化させ、さらに熱硬化させて試験基板の作製を行なった。

## 【0051】

<インクジェットプリンターによる描画条件>：

30

膜厚：20  $\mu\text{m}$

装置：ピエゾ方式インクジェットプリンターを使用（ヘッド温度：50℃）

## 【0052】

<UV硬化の条件>：

露光量：1000  $\text{mJ} / \text{cm}^2$

## 【0053】

<熱硬化の条件>：

170℃×30分

## 【0054】

上記のようにして作製した試験基板について、表3に示す各特性について試験・評価した。結果を表3に示す。

40

## 【0055】

[表3]

特 性	実施例 No.							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
粘度(mPa・s)	79.1	65.9	105.3	73.6	83.5	19.5	115.2	65.2
硬度	3H	3H	3H	2H	3H	2H	3H	3H
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	×
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	×
無電解金めっき耐性	○	○	○	○	○	○	○	×

10

## 【0056】

表3に示されるように、本発明に係る実施例1～7のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、インクジェット方式で噴射可能なほど低粘度であるにも拘らず、ソルダーレジストとして要求される耐薬品性、はんだ耐熱性、無電解金めっき耐性に優れた硬化皮膜のパターンを形成できたが、本発明の(A)成分を含有しない比較例1ではこれらの特性に劣っていた。

## 【0057】

なお、表3に示す各特性の評価方法は以下の通りである。

20

## &lt;粘度&gt;

JIS K-2283の測定法に準拠して測定した。なお、測定温度は25℃である。

## 【0058】

## &lt;塗膜硬度&gt;

JIS K-5400に準拠して測定した。

## 【0059】

## &lt;耐溶剤性&gt;

硬化塗膜をアセトンに30分間浸漬した後の塗膜状態を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

○：全く変化が認められないもの。

30

△：ほんの僅か変化(白化)しているもの。

×：塗膜の膨潤又は剥離が認められるもの。

## 【0060】

## &lt;耐薬品性&gt;

硬化塗膜を5wt.%の硫酸水溶液に10分間浸漬した後の塗膜状態を観察し、以下の基準で評価した。

○：全く変化が認められないもの。

△：ほんの僅か変化(白化)しているもの。

×：塗膜の膨潤又は剥離が認められるもの。

## 【0061】

## &lt;はんだ耐熱性&gt;

硬化塗膜を、JIS C-6481の方法に準拠し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行なった後の塗膜状態を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

○：塗膜に変化がないもの。

△：塗膜が変化しているもの。

×：塗膜が剥離したもの。

40

## 【0062】

## &lt;無電解めっき耐性&gt;

市販の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、ニッケル0.5μm、

50

金  $0.03\ \mu\text{m}$  の条件でめっきを行ない、硬化塗膜表面状態の観察を行なった。判定基準は以下の通りである。

○：全く変化のないもの。

△：ほんの僅かに変化があるもの。

×：顕著に白化若しくは曇りが生じたもの。

【産業上の利用可能性】

【0063】

以上説明したように、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は、インクジェット方式で噴射可能なほど低粘度であるにも拘らず、ソルダーレジストとして要求される耐熱性、はんだ耐熱性、耐薬品性、硬度、電気絶縁性、無電解めっき耐性等の諸特性に優れたファインパターンを形成できるため、プリント配線板のインクジェット方式によるソルダーレジストパターン形成に有利に用いることができる。また、本発明のインクジェット用光硬化性・熱硬化性組成物は耐熱性を有するため、耐熱性が要求されるマーキングインク等としても有用である。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006029

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08F220/10, C09D11/00, H05K3/28  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08F20/10, C08F220/10, C09D11/00, H05K3/28, G03F7/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-5365 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-241664 A (Koron Industries Inc.), 28 August, 2002 (28.08.02), Full text & CN 1366211 A & KR 2002-61946 A & KR 2003-13924 A & US 2002-137818 A1	1-5
A	JP 2002-182383 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 July, 2004 (05.07.04)		Date of mailing of the international search report 20 July, 2004 (20.07.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.

Facsimile No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006029

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-330276 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Full text & EP 1037111 A1 & US 6465540 B1 & CN 1267688 A	1-5
A	JP 11-21327 A (Nikka Chemical Co., Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 9-185166 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 15 July, 1997 (15.07.97), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 6-143551 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 6-126941 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 May, 1994 (10.05.94), Full text (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2004/006029	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C08F220/10, C09D11/00, H05K3/28			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C08F20/10, C08F220/10, C09D11/00, H05K3/28, G03F7/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2003-5365 A(互応化学工業株式会社)2003. 01. 08, 全文, (ファミリーなし)	1-5	
A	JP 2002-241664 A(コロン インダストリーズ インク)2002. 08. 28, 全文, & CN 1366211 A & KR 2002-61946 A & KR 2003-13924 A & US 2002-137818 A1	1-5	
A	JP 2002-182383 A(互応化学工業株式会社)2002. 06. 26, 全文, (ファミリーなし)	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 05. 07. 2004		国際調査報告の発送日 20. 7. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/006029

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-330276 A(互応化学工業株式会社)2000.11.30, 全文, & EP 1037111 A1 & US 6465540 B1 & CN 1267688 A	1-5
A	JP 11-21327 A(日華化学株式会社)1999.01.26, 全文, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-185166 A(太陽インキ製造株式会社)1997.07.15, 全文, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-143551 A(松下電工株式会社)1994.05.24, 全文, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-126941 A(松下電工株式会社)1994.05.10, 全文, (ファミリーなし)	1-5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,CH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM), EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG, CI,CM,CA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BC,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ, DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M A,MD,MC,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG ,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4J011 AA01 AA06 ACO3 BB01 BB02 BB05 BB07 BB10

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。